

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194204

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C01B 21/072
H01S 3/18
// H01L 21/318

(21)Application number : 08-089215

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 11.04.1996

(72)Inventor : KIDOGUCHI ISAO
ADACHI HIDETO
TANAKA KIYOTAKE
KUMABUCHI YASUHIITO

(30)Priority

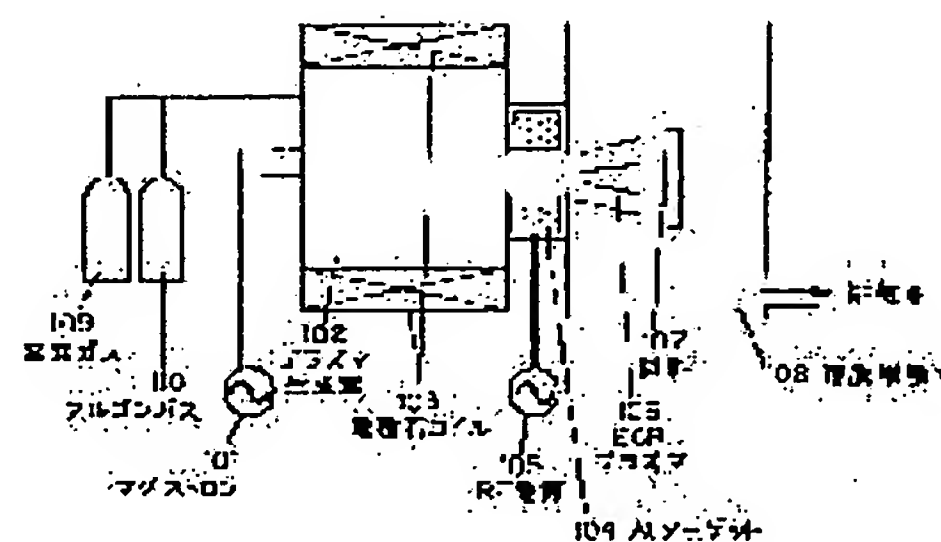
Priority number : 07298050 Priority date : 16.11.1995 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ALUMINUM NITRIDE AND LIGHT EMITTING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a high purity AlN film at a low temp.

SOLUTION: Metal Al 104 of 99.999% purity is set in an ECR device and ECR plasma is generated at 200° C while introducing gaseous nitrogen 109. By the ECR plasma, Al and N grow on a GaAs substrate and an AlN film 107 is produced. Since the high purity metal Al is used, a high purity AlN film is grown and the production of the AlN film is enabled without requiring growth at a high temp. as in the MOVPE method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平9-194204

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 21/072			C 0 1 B 21/072	A
H 0 1 S 3/18			H 0 1 S 3/18	
// H 0 1 L 21/318			H 0 1 L 21/318	B

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

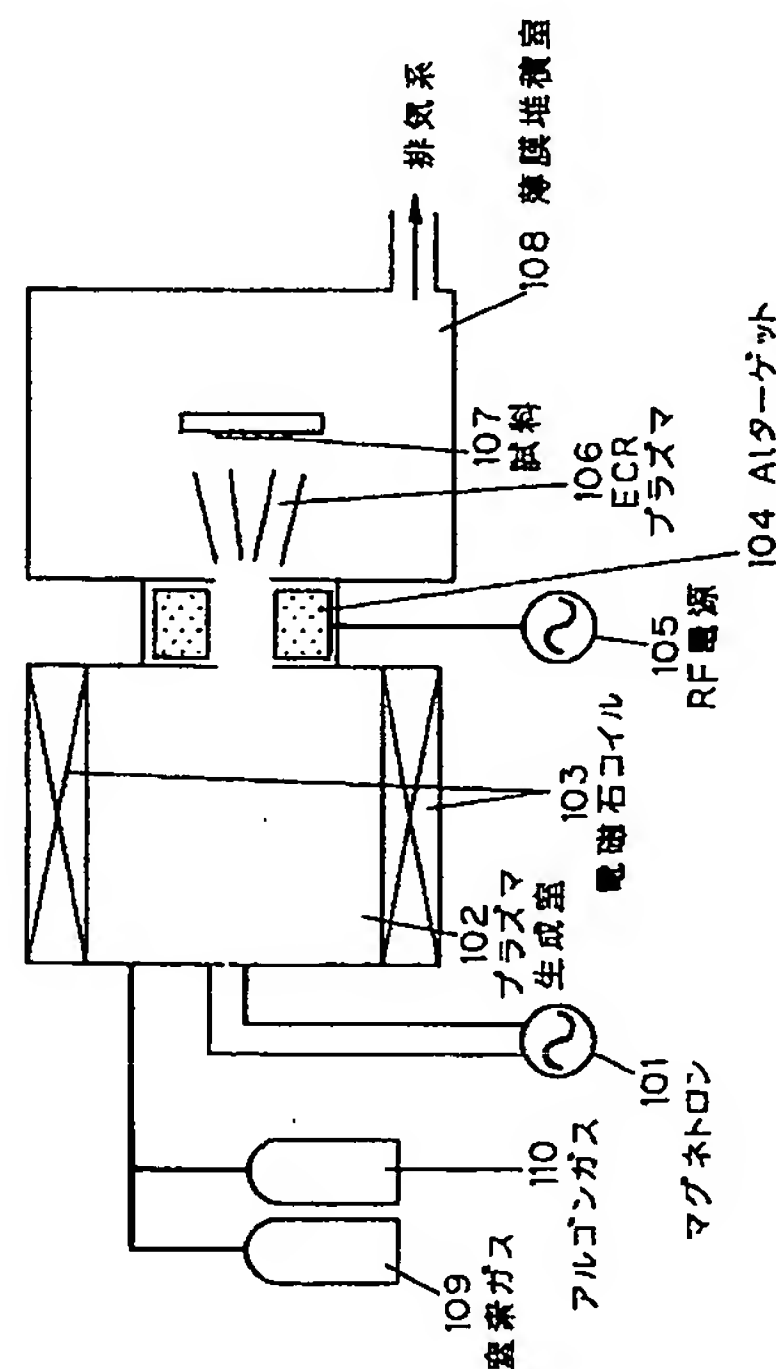
(21) 出願番号	特願平8-89215	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成8年(1996)4月11日	(72) 発明者	木戸口 勲 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-298050	(72) 発明者	足立 秀人 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)11月16日	(72) 発明者	田中 清武 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化アルミニウムの製造方法および半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 低温で高純度の窒化アルミニウム膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ECR装置に、5Nの金属Al104をセットし、窒素ガス109を導入しながら、ECRプラズマを起こす。このときの温度は200℃である。ECRプラズマにより、AlとNがGaAs基板に成長していき、AlN膜107を製造できる。このようにECRプラズマを用いたAlN膜の製造方法により、高純度の金属Alを用いているので、当然高純度のAlN膜を成長でき、MOVPE法のように高温での成長を必要とせずに、膜の製造が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属Alと窒素ガスを用い、ECRプラズマによりAlN膜を製造する窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項2】 酸素を添加することを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項3】 反応温度を0℃～600℃としたことを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項4】 反応温度を0℃～500℃としたことを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項5】 5N以上の純度のAlを用いたことを特徴とする請求項1に記載の窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項6】 共振器端面に窒化アルミニウム膜を有する半導体発光素子。

【請求項7】 窒化アルミニウム膜をECR法により成長させたことを特徴とする請求項6に記載の半導体発光素子。

【請求項8】 窒化アルミニウム膜に酸素を添加したことを特徴とする請求項7に記載の半導体発光素子。

【請求項9】 光の出射端面に窒化アルミニウム膜を形成したことを特徴とする請求項6に記載の半導体発光素子。

【請求項10】 AlN膜上にシリコン酸化膜を形成したことを特徴とする請求項6に記載の半導体発光素子。

【請求項11】 5N以上の純度のAlを用いたことを特徴とする請求項6に記載の半導体発光素子。

【請求項12】 基板と、前記基板の凹部に設けられた半導体発光素子と、前記凹部の前記半導体発光素子の直下に形成したAlN膜とを備えた、半導体発光装置。

【請求項13】 前記半導体発光素子は半導体レーザであり、その発光波長が、630～680nm帯である請求項12に記載の半導体発光装置。

【請求項14】 AlN膜とAl膜との積層構造の膜を用いる請求項12に記載の半導体発光装置。

【請求項15】 請求項12、13または14に記載の半導体発光装置と、前記発光装置を収容するパッケージとを備え、前記パッケージ内は、冷却用液体で封入されている半導体発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化アルミニウムの製造方法および半導体発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒化アルミニウム（以下、AlNと記す）は、絶縁膜として広く使われている。また、バルクのAlNは熱伝導性の良さから、放熱性を有する半導体素子をマウントする基板にも用いられている。

【0003】 従来のAlN膜は、ターゲットにAlNを用い、アルゴンイオンによるスパッタ法により基板上に堆積していた。このときの温度は、室温から400℃程度である。このようにAlN膜は、スパッタ法により比較的低温でAlN膜を堆積できるものの、ターゲットのAlNの純度が高くないので、必然的に堆積したAlN膜も高純度のものが得られなかった。

【0004】 また、AlN膜をMOVPE法により、サファイア基板上に成長させる方法もある（特開平2-229476号公報、特開平4-297023号公報参照）。この方法では、トリメチルアルミニウムガスおよびアンモニアガスを反応炉に導入し、1080℃に加熱して熱分解により、サファイア基板上にAlN膜を成長させている。成長したAlN膜は、スパッタ法のような不純物の混入はないものの、成長には1000℃以上の高温が必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来のAlN膜の成長には、スパッタ法によれば、高純度のものが得られない、成長膜にダメージが入る、ということがあ。また、MOVPE法によれば高温での成長が必要になる、ということであった。

【0006】 そこで本発明は、比較的低温で成長が可能で、しかも純度の高いAlN膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明のAlN膜の製造方法は、ECRプラズマを用いるものである。その原料には、高純度の金属Alと窒素ガスを用いている。

【0008】 またこのAlN膜の製造方法を、半導体レーザ等の半導体発光素子の共振器端面のコーティングに応用するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の一実施例について説明する。

【0010】 （実施の形態1） AlN膜の成長に、ECR（Electron Cyclotron Resonance）プラズマを用いる。反応式は、Al（金属）+N₂→AlN、である。

【0011】 Alの原料には、金属アルミニウムを用いる。この理由は高純度のもの（ファイブナイン（5N））が簡単に手に入るからであり、かつ、高純度のAlN膜を成長できるからである。

【0012】 図1に示すECR装置を示す。装置の構成は、電磁石コイル103が設置されたプラズマ生成室102に、窒素ガス109およびアルゴンガス110が接続されている。またプラズマ生成室103にプラズマを生成するためのマグネトロン101が接続されている。さらにプラズマ生成室に薄膜堆積室108が接続され、

その接続部分にA Iターゲット104が設置されている。薄膜堆積室108は真空ポンプに接続されている。

【0013】この装置に、5Nの金属A I 104をセットし、窒素ガス（流量：5000ccm）を導入しながら、プラズマ生成室102でプラズマを起こす。このときの温度は200℃である。ECRプラズマにより、A IとNがGaAs基板107に成長していき、A I N膜を製造できる。成長したA I N膜の平坦性を調べると、図2に示すようにきわめて平坦であった。ECRを用いた場合は、平坦性（凹凸）が約4nm以内であり、スパッタ法ではこの凹凸が約25nmとなっている（図2（a）参照）。この理由は、明確ではないが、ECRの場合、指向性が強く、基板に対して、斜め方向ではなく、きれいに揃って垂直方向からA IとNが飛んでくるので成長した膜も平坦になると考えられる。

【0014】このようにECRプラズマを用いたA I N膜の製造は、高純度の金属A Iを用いているので、当然高純度のA I N膜を成長できるだけでなく、MOVPE法のように高温での成長を必要としないので、高温の装置が必要でなく、また、反応ガス（TMAなど）を使わないので、A I化合物のような中間生成物もない。図3のように、成長温度は0℃～600℃の範囲で、十分な純度、平坦性をもつ高膜質のものが得られる。550～600℃の範囲では若干、基板との密着性が落ちるが、0℃～550℃の範囲では、基板との密着性もよく、基板にかかる応力も小さかった。またECRなので、低ダメージであり、窒素プラズマの活性化率が高いので、成長レートも小さくなく、効率よくA I N膜を成長できる。

【0015】これらの特性をまとめたものを図2（b）に示す。ECRの場合は、堆積する膜の純度も6N程度のもものが得られる。堆積時のエネルギーも10～20eVで小さく堆積する膜に与えるダメージも小さい。チャージアップによる薄膜のダメージもなく、表面のラフネスも小さく平坦性に優れている。

【0016】（実施の形態2）実施の形態1で説明したA I N膜を半導体レーザの端面のコーティングに応用した実施の形態について説明する。

【0017】図4は図1と同様のECRの装置である。ここでは試料として半導体レーザのバー（各レーザチップに切り出す前の状態）としている。この装置内に、ウエハからバーの状態に切り出した半導体レーザを設置する。レーザの端面に実施の形態1で述べた条件でA I N膜を77、5nm成長する。

【0018】半導体レーザのフロント側（レーザ出射側）端面にA I N膜を成長したレーザの断面図を図5に示す。A I N膜上には、SiON膜を101、6nm堆積している。これはSiON膜によりフロント側の反射率を調整するためである。ここではSiON膜を堆積することにより、反射率を10パーセントとしている。

【0019】このように端面をA I N膜で覆うと、レーザ端面の酸化がなくレーザの動作電流の上昇を防止することができる。またA I N膜は熱伝導度が高く、放熱性に優れているので、動作電流の防止することができる。また成長においても、レーザ端面にダメージを及ぼすことが少なく、ダメージによる光出力の劣化もない。したがって、高信頼性を有する半導体レーザとすることができる。

【0020】さらに成長したA I N膜は平坦であり、レーザの端面での反射率を正確に制御することができる。図6にA I Nの膜厚に対するレーザの反射率を示している。これによれば、A I N膜により反射率が大きく変動することがわかるが、A I N膜は平坦であり、膜厚の制御にすぐれるので反射率の調整も容易である。

【0021】A I N膜の成長には、金属A Iと窒素ガスを用いたが、酸素ガスをさらに加えることでさらに端面のコーティングに最適なA I N膜を製造できる。加えた酸素ガスは、窒素ガス（5000ccm）に対して、1/100の50ccmである。この反応式は、金属A I + 窒素ガス + 酸素ガス → A I NO膜である。このように成長したA I N膜には酸素が含まれている。この膜は、GaAs基板に対しての「反り」が小さくなる。つまり、図7のように、酸素がないときは反りが大きく、そのために基板におよぼす応力が大きかったが、酸素を添加することで、反りが小さくなり、基板に与える応力をかなり緩和することができる。

【0022】最後に半導体レーザの端面に、マグネトロンスパッタによりA I N膜を堆積した場合と、本実施例のようにECRによりA I N膜を堆積した場合との半導体レーザの動作電流の比較をしている。本実施例のようにECR法による方が、時間による動作電流の増加が少なく、信頼性も高いことがわかる。

【0023】（実施の形態3）実施の形態1で述べたA I Nの製造方法により形成したA I N膜の応用として、半導体レーザと受光素子とを一体に構成したホログラムユニットについて説明する。

【0024】このホログラムユニットの構成斜視図を図9に示す。レーザチップ902をシリコン基板901上に配置して、レーザチップ902、光信号検出用のフォトダイオード903a、903b、それにレーザチップからのレーザ光を反射させるマイクロミラー904、レーザの出力をモニターするフォトダイオード905を一体に構成している。これにより、小型化・薄型化を図っている。このように、レーザユニットは、シリコン基板901上に凹部を形成し、この凹部に半導体レーザチップ902を配置する。レーザ902から出射する光は、シリコン基板901に形成され、かつ、シリコン基板の表面に対して45度の角度を持つマイクロミラー904により、上方へ出射する。マイクロミラー904は、シリコンの（111）面を利用して形成される。（11

1) 面は、異方性エッチングにより簡単に得られ、また、化学的に安定な面であるので、光学的に平坦な面が得られやすいからである。

【0025】しかし、シリコン(100)面を用いると、(111)面は、(100)面と54度の角度となるので、(100)面の面方位から<110>方向へ9度傾斜した基板を用いることで、45度の角度が得られる。マイクロミラーと対向する面の角度は63度となるが、この面には、レーザチップからの光出力をモニターするモニター用フォトダイオード905が形成されている。

【0026】マイクロミラー904の表面は平坦なシリコンであるが、レーザ光の吸収がなく、光の利用効率を高めるために、金など、反射効率が高く、レーザ光を吸収しない金属を蒸着して光の損失を少なくするのが好ましい。

【0027】以上のように、レーザユニットを用いることにより、光ディスクの小型化、薄型が可能となるとともに、製造上も、フォトダイオード、マイクロミラーが形成されているシリコン基板表面の凹部に、レーザチップを配置するだけでよいので、工程も簡略化でき、歩留まりも高くなる。

【0028】このレーザユニットのa-b断面図を図10に示している。図9では、図示していないが、図10のように、レーザチップ(半導体レーザ1002)の下には、実施の形態1の方法により、AIN膜が形成されている。AIN膜は、図10(b)のように、シリコン基板1001の上に形成されている。また図(c)のように、シリコン基板上にAIN膜だけを形成するのではなく、AIN膜1003とAl膜とが交互に積層されているものでもよい。半導体レーザの下にAIN膜を形成し、このAIN膜を放熱体として用いることにより、以下の効果が得られる。

【0029】AIN膜またはAIN/Al積層膜を放熱体を用いない場合、つまり、シリコン基板上に半導体レーザを直接実装した場合、熱抵抗は70°C/Wであり、これでは、熱抵抗が大きすぎ、AlGaInP系の波長630~680nm帯の赤色レーザを実装することはできない。実装しても、熱抵抗のため、すぐにレーザチップが発振しなくなるからである。

【0030】一方、シリコン基板上にAIN膜を形成し、この膜の上に、レーザチップを実装した場合、つまり、AIN膜を放熱体を用いた場合の熱抵抗は、35°C/Wであり、シリコン基板上に直接実装した場合の半分になった。その結果、AlGaInP系の630~680nm帯、特に650nm帯赤色レーザで、80°C、5mWでの信頼性も確保できた。

【0031】AINは放熱性に優れ、200W/m・K程度の熱伝導率を有する。ところが、高い熱伝導率を保つためには、不純物の混入をさけなければならない。特に酸素

が混入すると熱伝導率が著しく低下する。実施の形態1のECR成膜装置は高純度(5~6N)の金属Alを原料とすることができるので、ホログラムユニットでの放熱体として用いた場合のメリットは大きい。また、ECR成膜装置によって緻密な膜が形成できる点では、通常のマグネトロンスパッタと大きく異なる。それは、膜の緻密さも熱伝導率に大きく影響するからである。

【0032】(実施の形態4)実施の形態3では、シリコン基板の上にAIN膜を形成して放熱体とし、レーザの放熱性を高めるようにしている。さらに冷却性をあげるために、ユニットの中を絶縁性の液体で満たして冷却する、いわゆる液体冷却法を用いたユニットの実施の形態を図11を用いて説明する。

【0033】ホログラムユニットを、プラスチック等で作られたパッケージ1100上にマウントし、レーザ1102の出射面側にホログラム素子1105を乗せる。ホログラム素子1105とプラスチックパッケージ1100の間の空間に、フルオロカーボン系の液体1104を充填する。ここでは、C4F10を用いた。フルオロカーボン系の液体は、AlGaInP系の赤色レーザの波長帯の光の吸収が小さく、しかも、不活性、不燃性、絶縁性であり、冷却用の液体としては好適である。

【0034】この方法によって、半導体レーザの駆動によって発生する熱を効率良く放熱することができ、半導体レーザの特性悪化、特に信頼性の低下を防ぐことができる。

【0035】このように、AIN放熱体と液体冷却とを同時に使用すれば、半導体レーザの放熱の効果はさらに高まり、レーザの高出力化等に非常に効果がある。

【0036】最後に参考数値として、材料の熱伝導率を記載しておく。Si・・・120W/m・K、AIN・・・200(文献によっては270)、Al2O3・・・25、GaAs・・・54、SiO2・・・1、SiC・・・270。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、比較的低温、高純度、かつ平坦性の高いAIN膜を容易に成長することができる。

【0038】また、このAIN膜を半導体レーザの端面に用いると、端面の酸化を防止し、かつ放熱特性がよいので、動作電流の小さい信頼性の高い半導体レーザを実現することができる。

【0039】また、AIN膜を放熱体としてシリコン基板上に用い、放熱特性の良くないレーザの放熱性を高めることで、レーザのしきい値電流の上昇を抑制し、高光出力化を実現するものである。さらに、液体冷却により、この効果を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ECR装置の構造断面図

【図2】ECR法により、GaAs基板上にAIN膜を成長した断面図

【図3】ECR法の堆積温度と、屈折率との関係を示した特性図

【図4】ECR装置に半導体レーザを設置したときのECR装置の説明図

【図5】AlN膜を端面に成長した半導体レーザの共振器方向の構造斜視図

【図6】端面に成長したAlN膜の膜厚と、半導体レーザの反射率との関係を説明する特性図

【図7】酸素の添加量と応力との関係を示した特性図

【図8】ECRを用いて端面コートした半導体レーザの動作電流を示す特性図

【図9】実施の形態3のホログラムユニットの構成斜視図

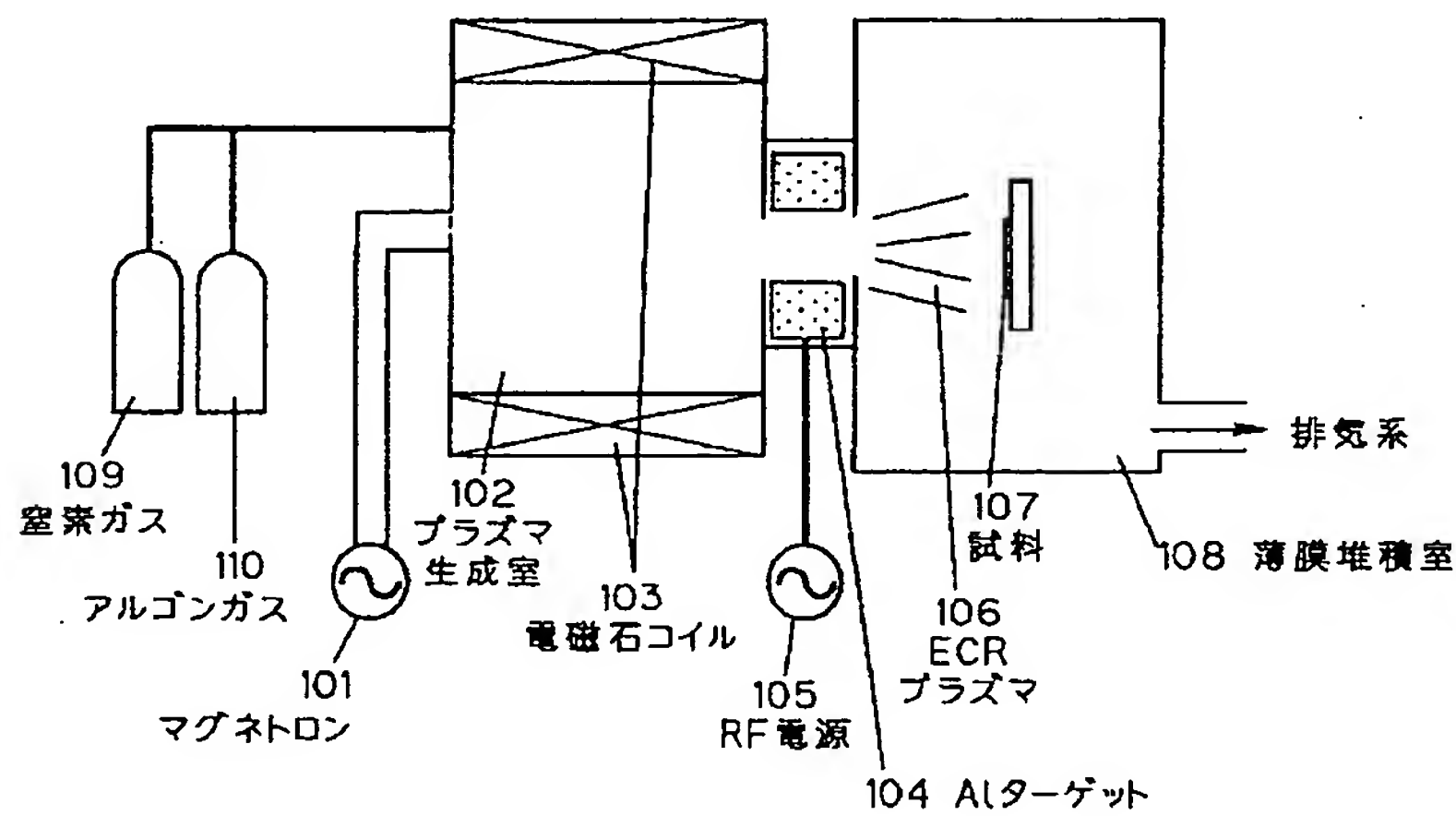
【図10】実施の形態3のホログラムユニットの構成断面図

【図11】液体冷却によるホログラムユニットの構成断面図

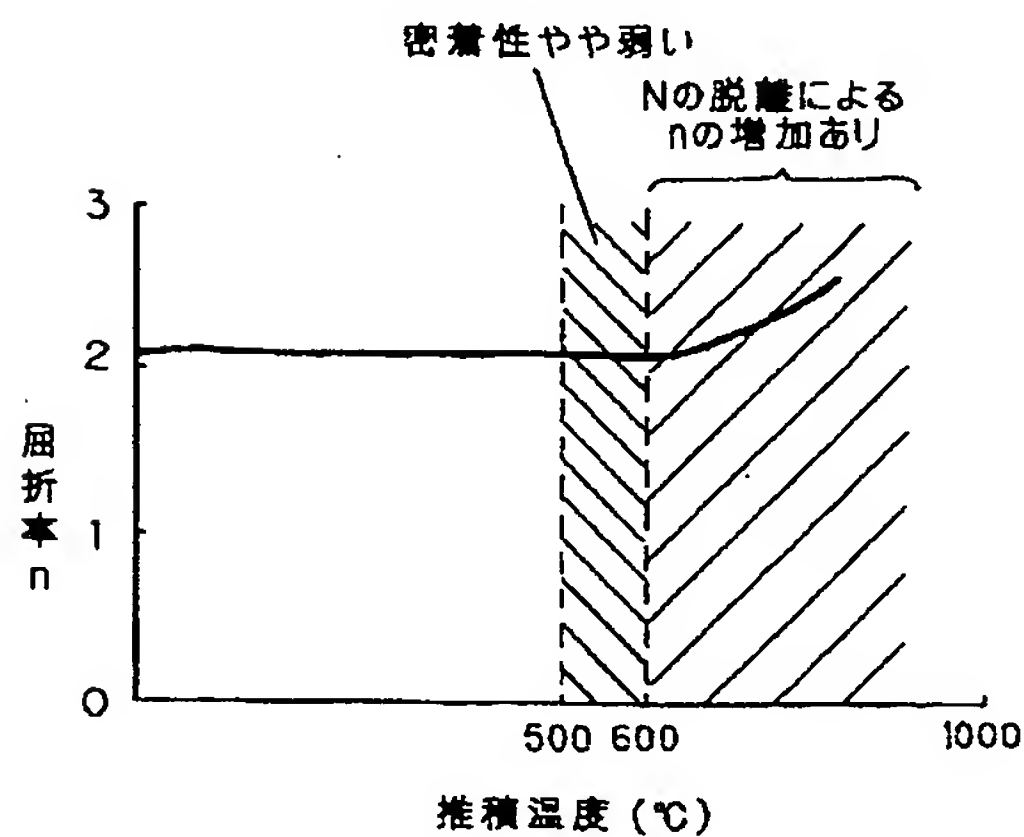
【符号の説明】

- 100 半導体レーザ
- 101 マグネトロン
- 102 プラズマ生成室
- 103 電磁石コイル
- 104 Alターゲット
- 105 RF電源
- 106 ECRプラズマ
- 107 試料
- 108 薄膜堆積室
- 109 窒素ガス
- 110 アルゴンガス
- 110 アルゴンガス

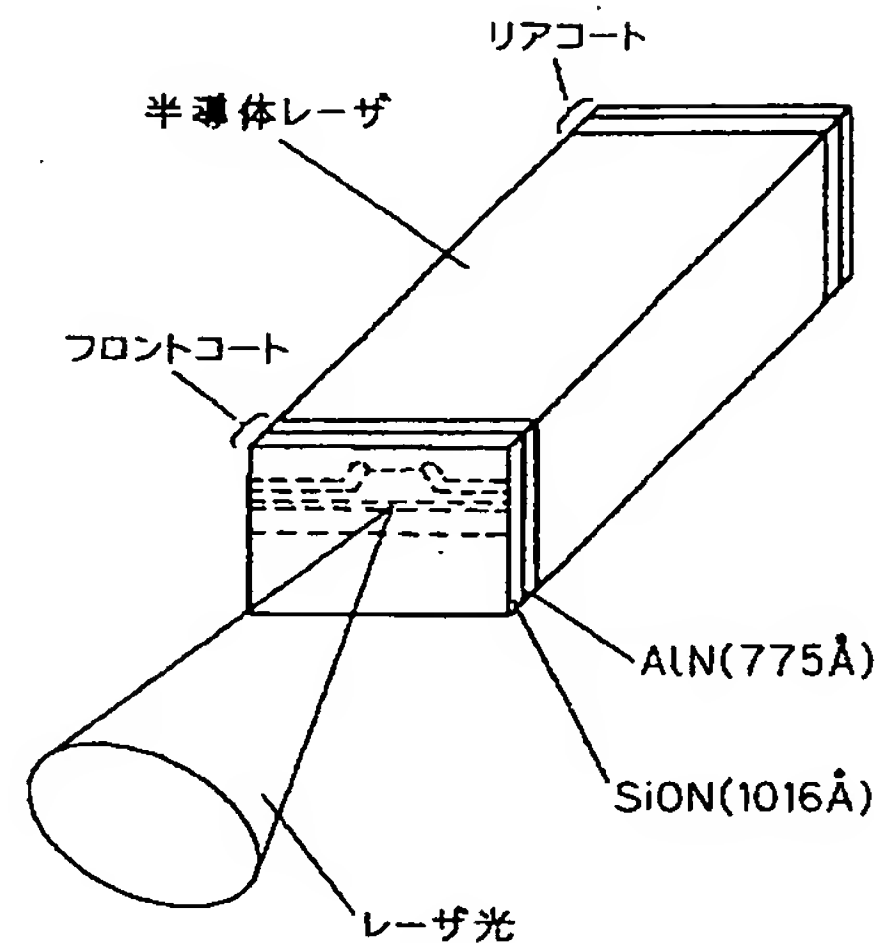
【図1】



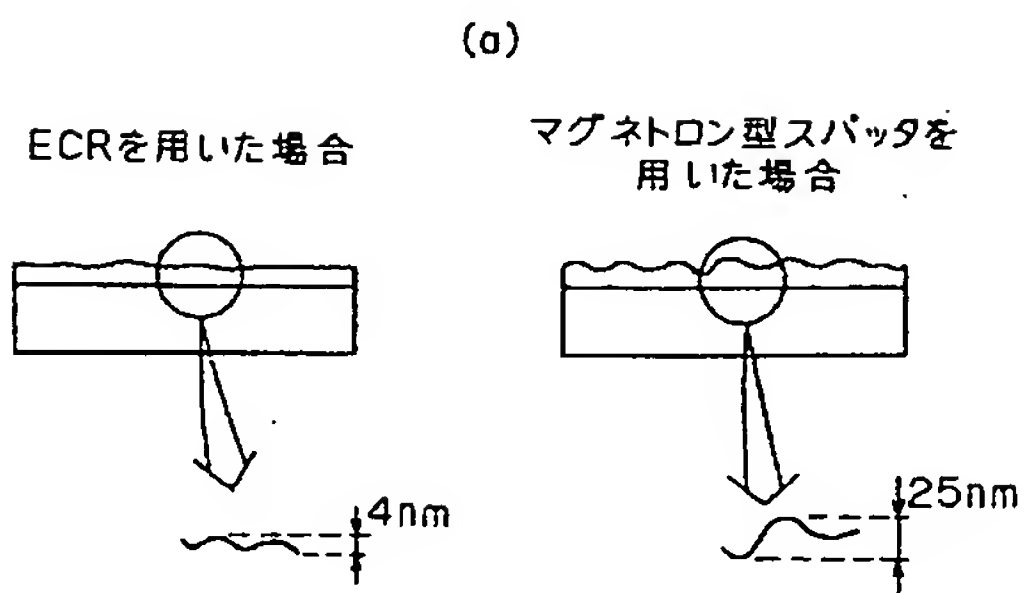
【図3】



【図5】



【図2】

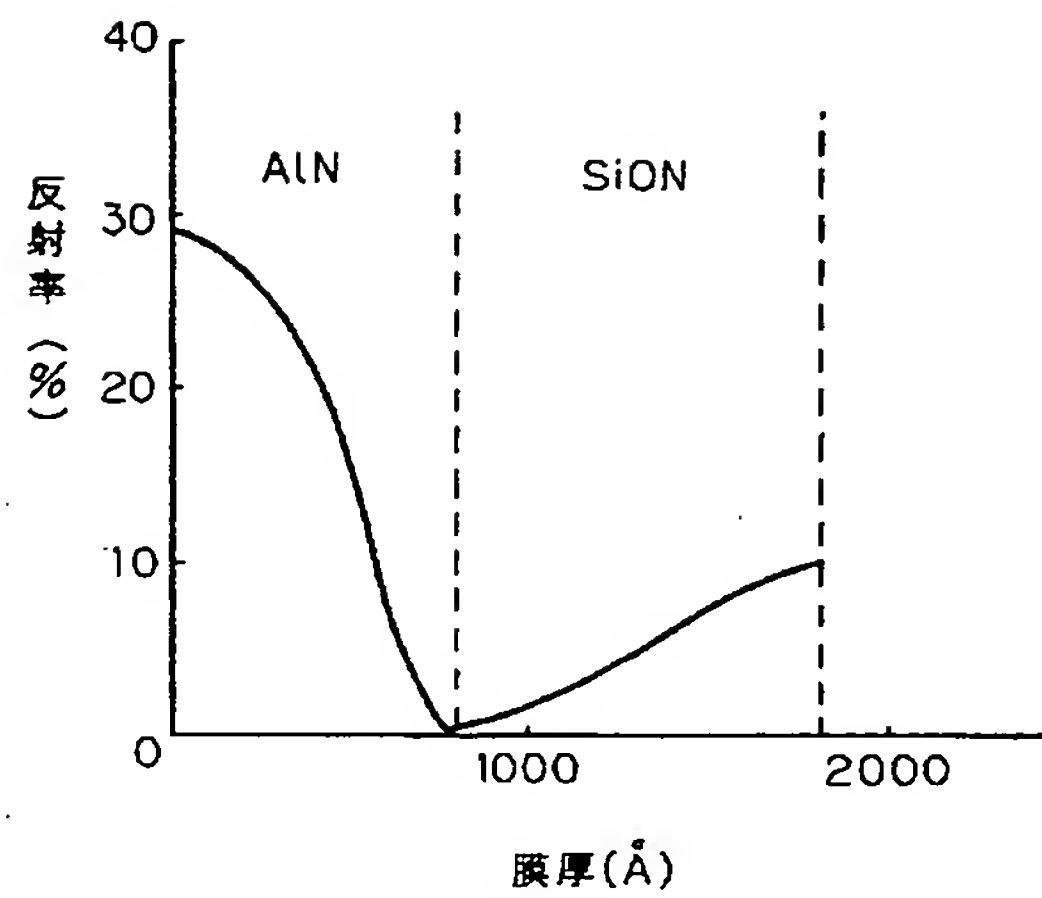


(b)

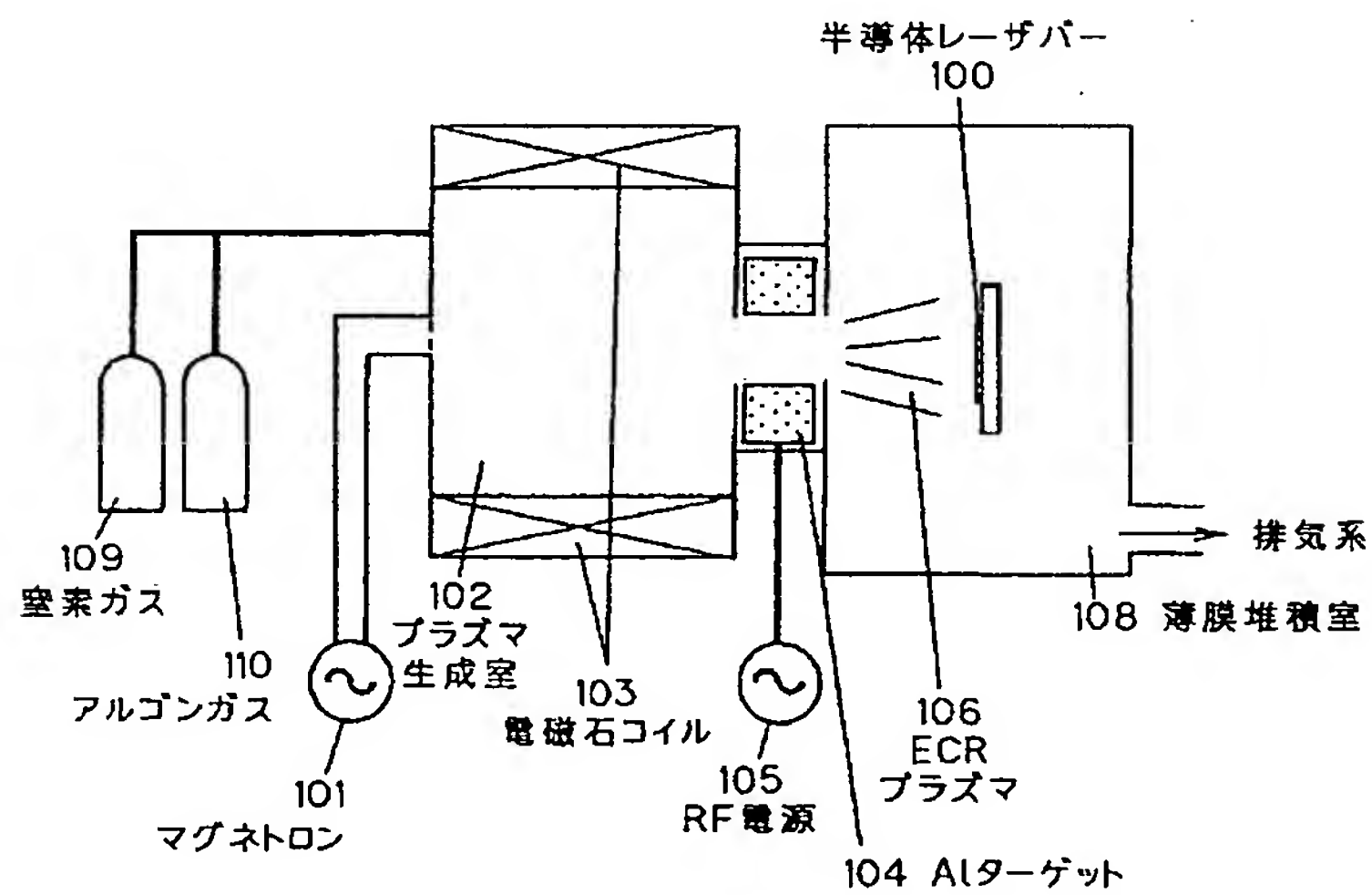
堆積方法	純度	堆積時のエネルギー(eV)	チャージアップダメージの有無	表面のラフネス(*)
ECR (本発明)	6N	10~20	無	<5nm
マグネトロン型 (従来)	2N-3N	>100	場合によっては有	>20nm

(*)ラフネスはAFMによる評価
1000Å以上堆積した場合

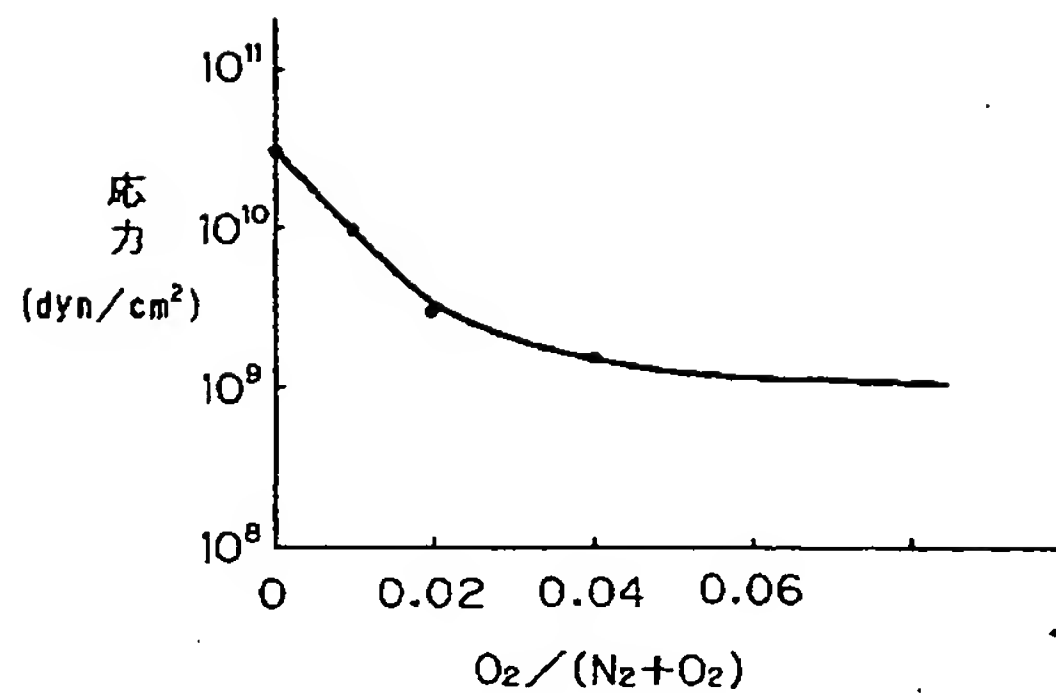
【図6】



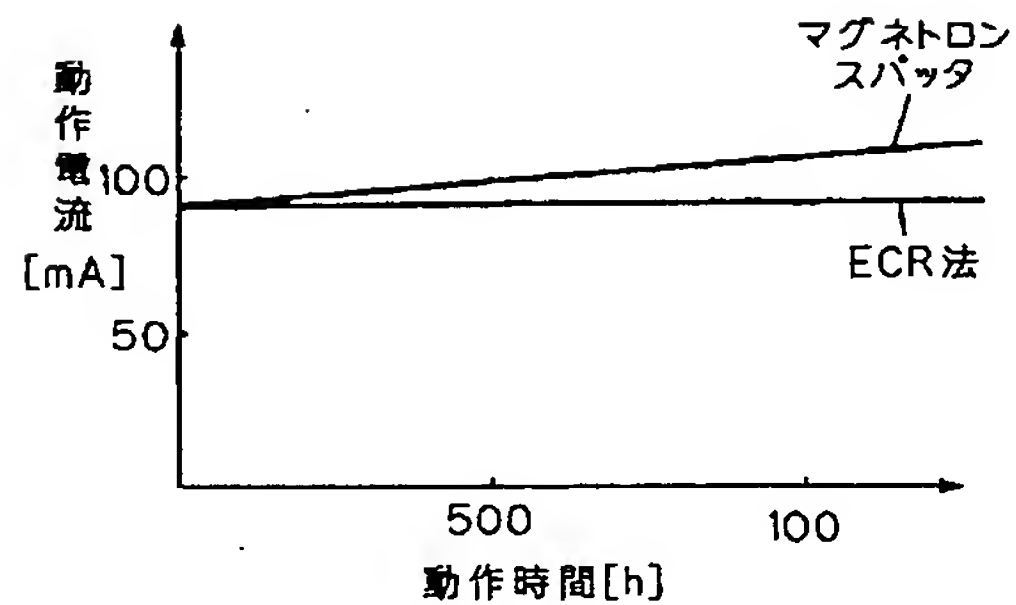
【図4】



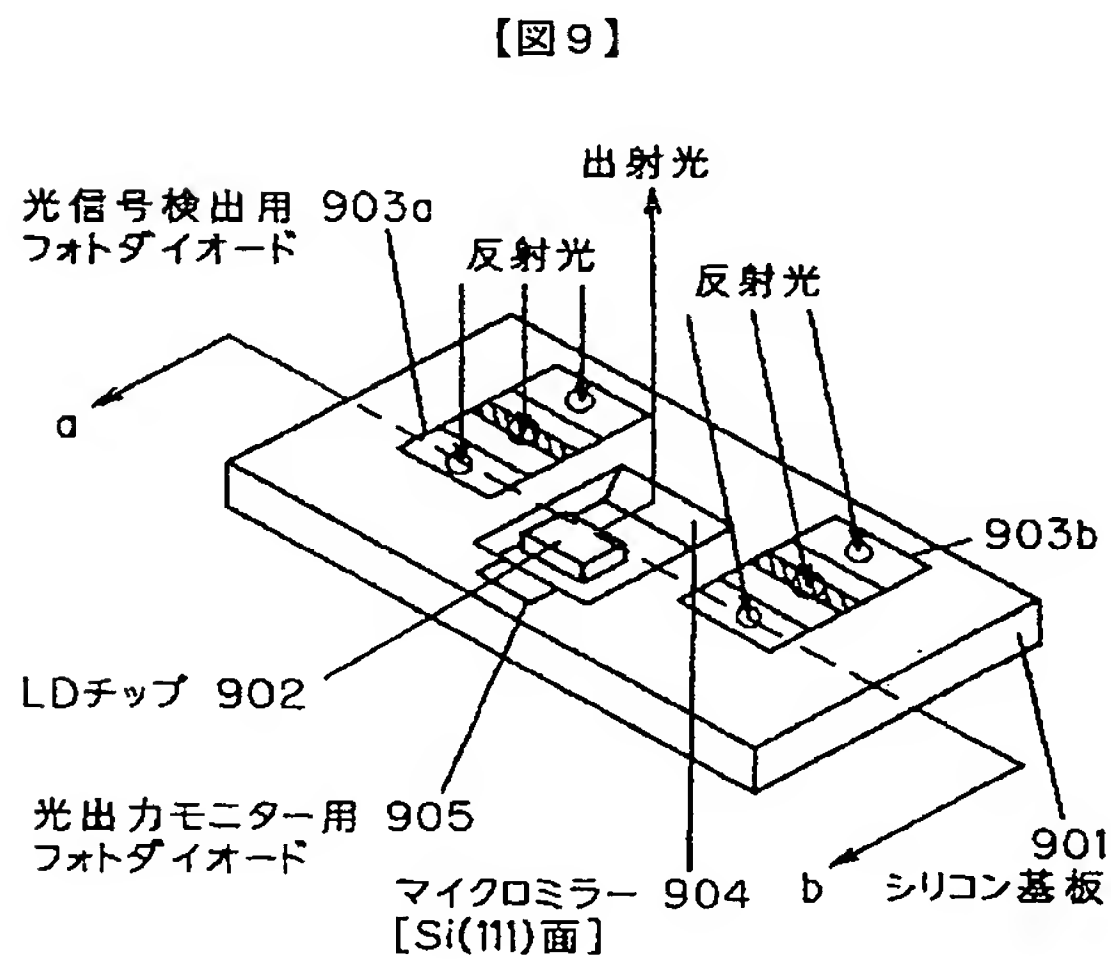
【図7】



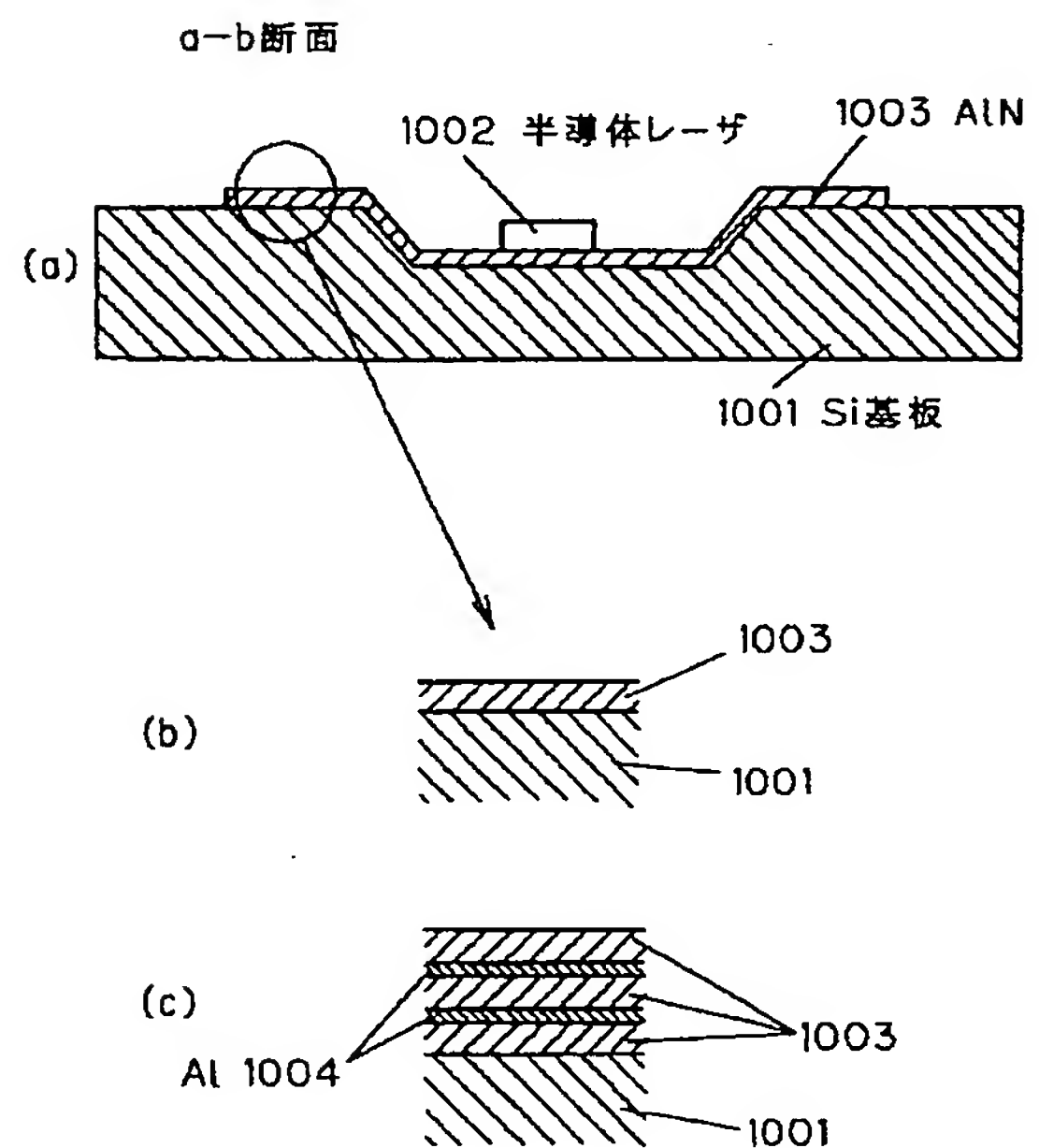
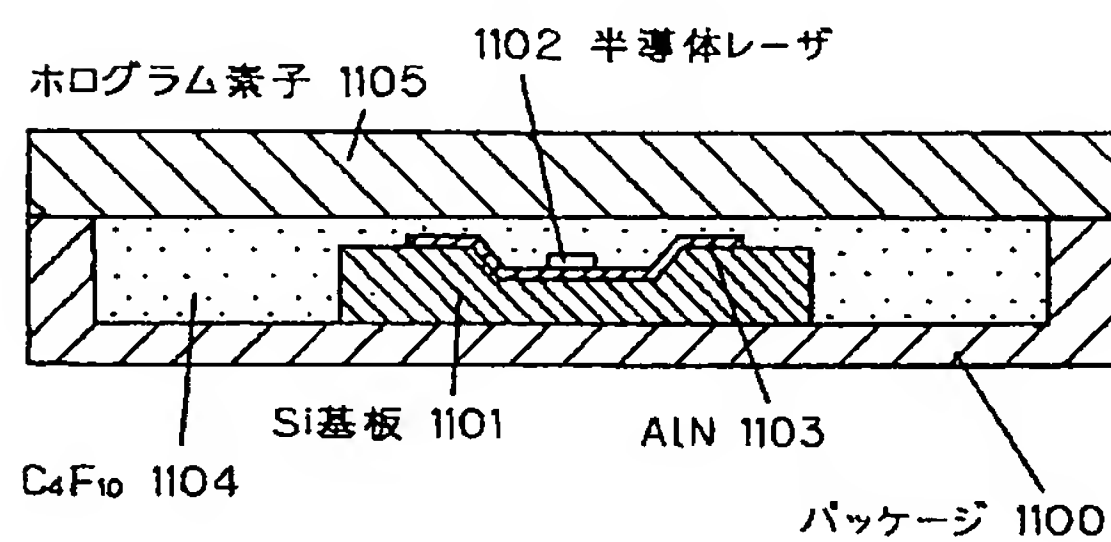
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 熊淵 康仁
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内